



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **05221748 A**(43) Date of publication of application: **31.08.93**

(51) Int. Cl.

C04B 41/64**B01F 17/54****B01J 13/00****C07F 7/18****C08L 71/02****C08L 83/04**(21) Application number: **04175308**(22) Date of filing: **02.07.92**(30) Priority: **05.07.91 DE 91 4122263**(71) Applicant: **DEGUSSA AG**(72) Inventor: **GOEBEL THOMAS
MICHEL RUDOLF
ALFF HARALD
KARL JOSEF**

(54) **AQUEOUS EMULSION CONTAINING
ORGANOSILICON COMPOUND FOR
IMPREGNATION OF INORGANIC MATERIAL,
PRODUCTION OF ORGANOSILICON
COMPOUND, AND IMPREGNATING METHOD OF
THE ORGANOSILICON COMPOUND, AND
BUILDING MATERIAL**

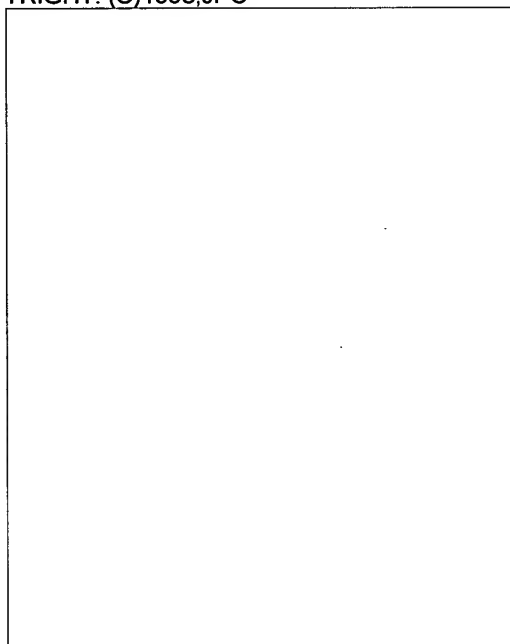
value buffering matter are add-blended at need to obtain the water emulsion containing organosilicon compound of high storing stability.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO

(57) Abstract:

PURPOSE: To improve emulsion stability by blending an anionic surfactant and a pH value buffering matter at need into a mixture consisting of water, alkoxysilanes shown by a specific expression and an organosilicon compound.

CONSTITUTION: Through the use of a high-pressure homogenizer, etc., emulsion containing 1 to 80 wt.% (% substantially) alkoxysilanes shown by expression I, 1 to 20% organosilicon compound shown by expression II (R_1 is an alkyl of C_{1-3} ; R_2 and R_3 are each an alkyl and phenyl of C_{1-20} ; R_4 is an alkoxy of C_{1-3} ; R_5 is H_2 an alkyl of C_{1-20} , alkenyl of C_{2-36} , cycloalkyl of C_{5-8} , aralkyl of C_{7-36} ; (m) and (n) are 0 to 2, P is 0 to 3; (r) is 0 to 50; X is H, a halogen, NH_2 , SCN , CN , N_3 , NHR , $^+NR_2$, NR_3 , $-SX-$, allyl, alkenyl) and water is contained. In addition, 0.2 to 8% anionic surfactant and 0.1 to 5% pH



(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 41/64		9261-4G		
B 0 1 F 17/54		6345-4G		
B 0 1 J 13/00	A	7310-4G		
C 0 7 F 7/18	B	8018-4H		
C 0 8 L 71/02	L Q E	9167-4J		
審査請求 未請求 請求項の数 5 (全 18 頁) 最終頁に続く				

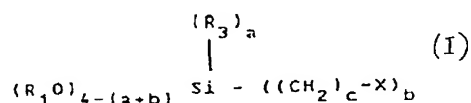
(21)出願番号	特願平4-175308	(71)出願人	590002378 デグッサ アクチェンゲゼルシャフト ドイツ連邦共和国 フランクフルト アム マイン ワイスフラウエンストラーセ 9
(22)出願日	平成4年(1992)7月2日	(72)発明者	トーマス ゲーベル ドイツ連邦共和国 ハーナウ 9 ビルケ ンヴェーク 1
(31)優先権主張番号	P 4 1 2 2 2 6 3. 6	(72)発明者	ルードルフ ミヒェル ドイツ連邦共和国 フライゲリヒト 1 ヨーゼフシュトラーセ 36
(32)優先日	1991年7月5日	(74)代理人	弁理士 矢野 敏雄 (外2名)
(33)優先権主張国	ドイツ (DE)		
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 無機材料を含浸するための、有機ケイ素化合物含有水性エマルジョン、有機ケイ素化合物の製造方法、該有機ケイ素化合物および建築材料の含浸方法

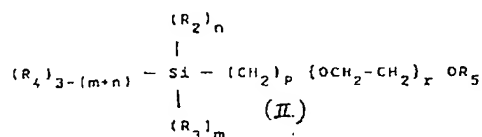
(57)【要約】 (修正有)

【目的】 無機材料、殊に建築材料の含浸剤に適した有機ケイ素化合物含有エマルジョンの提供。

【構成】 次式 (I)



のアルコキシシラン 1～80 重量%及び、次式 (II)



の有機ケイ素化合物 1～20 重量%及び水を含有するエマルジョン。(式中、R₁はC1～3アルキル基；R₂、R₃はC1～20アルキル基、フェニル基；R₄はC1～3アルコキシ基等；R₅はH、C1～20アルキル基等；XはH、Cl、NH₂、CN等；aは0、1；bは1、2；cは1～6；m、nは0～2；pは0

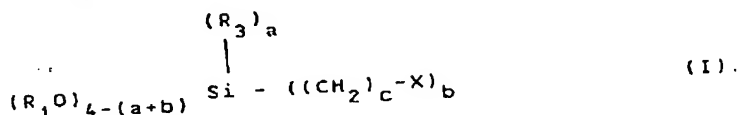
～3；rは0～50)並びに式 (II) の化合物、その製造方法。

【特許請求の範囲】

*有機ケイ素化合物含有水性エマルションにおいて、一般式

【請求項1】 無機材料を含浸するための、場合により陰イオン界面活性剤およびpH緩衝物質を含有する、*

【化1】



【式中R₁: C₁~C₃-アルキル、

※ a: 0, 1

R₃: C₁~C₂₀-アルキル (直鎖または枝分れ)、フェニル、

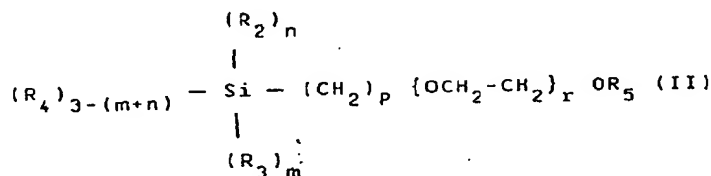
b: 1, 2

X: H, Cl, Br, J, NH₂, SCN, CN, N₃, NHR, NR₂, +NR₃, -Sx-, アリール, アルケニル、

10 x, c: 1~6の整数] で示される少なくとも1種のアルコキシラン 1~80重量%および一般式

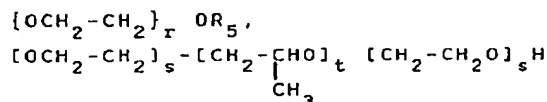
【化2】

※



【式中R₂, R₃: 同じかまたは異なり、C₁~C₂₀-アルキル (直鎖または枝分れ)、フェニル、

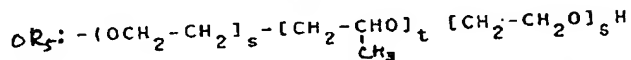
20 ★ R₄: C₁~C₃-アルコキシ、★ 【化3】



R₅: H, C₁~C₂₀-アルキル、C₂~C₃₆-アルケニル、C₅~C₈-シクロアルキル、C₇~C₃₆-アラルキル、

☆ p=0およびr=0の場合に 【化4】

☆



ここで s=3~50, t=3~25

m: 0, 1, 2

n: 0, 1, 2, ただし p=0の場合 (m+n)=1または2、

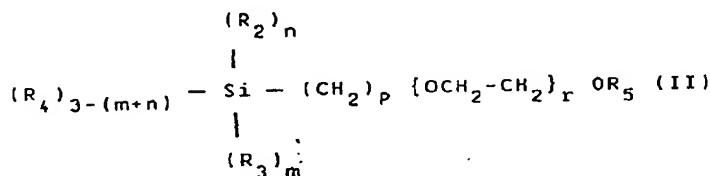
p≠0の場合 (m+n)=0, 1または2、

p: 0, 1, 2, 3

◆ r: 0~50の整数] で示される有機ケイ素化合物1~20重量%および水を含むことを特徴とする無機材料を含浸するための、有機ケイ素化合物含有エマルション。

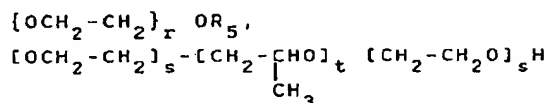
【請求項2】 一般式 (I I)

【化5】



【式中R₂, R₃: 同じかまたは異なり、C₁~C₂₀-アルキル (直鎖または枝分れ)、フェニル、

* R₄: C₁~C₃-アルコキシ、* 【化6】

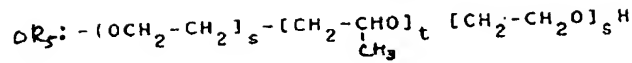


R₅: H, C₁~C₂₀-アルキル、C₂~C₃₆-アルケニル、C₅~C₈-シクロアルキル、C₇~C₃₆-アラルキ

ルおよびフェニル基 (この場合アルキル基は場合により枝分れしている)、

p=0およびr=0の場合に

* * 【化7】



ここでs=3~50、t=3~25

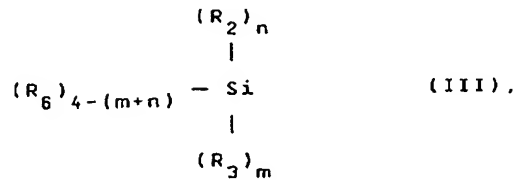
※p: 0

m: 0, 1, 2

r: 0~50の整数]で示される有機ケイ素化合物の製造方法において、一般式

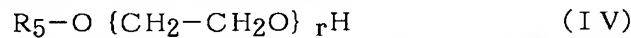
n: 0, 1, 2、ただしp=0の場合(m+n)=1または2、

※ 【化8】



[式中R₆: C₁~C₃-アルコキシであり、R₂, R₃, mおよびnは上記のものを表わす]で示される化合物と★

★一般式

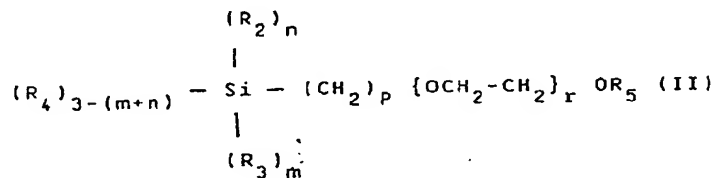


[式中R₅およびrは上記のものを表わす]で示される反応性水素を含有する化合物とを、反応混合物の還流温度および3.5~5.5のpH値で反応させることを特★

☆徴とする有機ケイ素化合物の製造方法。

【請求項3】 一般式 (I I)

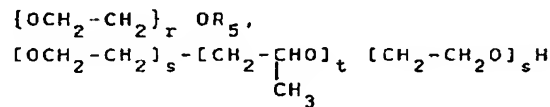
【化9】



[式中R₂, R₃: 同じかまたは異なり、C₁~C₂₀-アルキル(直鎖または枝分れ)、フェニル、

◆R₄: C₁~C₃-アルコキシ、

◆ 【化10】

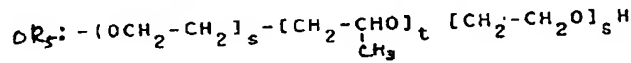


R₅: H, C₁~C₂₀-アルキル、C₂~C₃₆-アルケニル、C₅~C₈-シクロアルキル、C₇~C₃₆-アラルキルおよびフェニル基(この場合アルキル基は場合により*

*枝分れしている)、

r=0の場合に

【化11】



ここでs=3~50、t=3~25

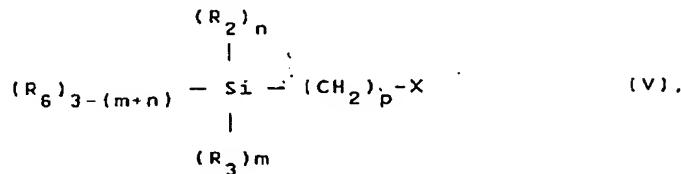
※p: 1, 2または3

m: 0, 1, 2

r: 0~50の整数]で示される有機ケイ素化合物の製造方法において、一般式

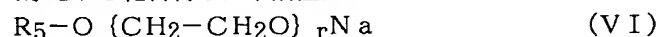
n: 0, 1, 2、ただしp≠0の場合(m+n)=0, 1または2、

※40 【化12】



[式中R₂, R₃, R₆, m, nおよびpは上記のものを表わし、xはClである]で示される化合物を、不活性★

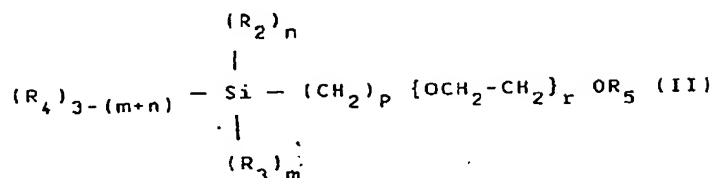
★有機溶剤中で一般式



[式中R₅およびrは上記のものを表わす]で示される 50 ナトリウムアルコラートと、20~100℃で反応さ

せ、引き続き沈殿したNaClを濾過し、溶剤を蒸留することを特徴とする有機ケイ素化合物の製造方法。

* 【請求項4】 一般式
【化13】



【式中R₂, R₃: 同じかまたは異なり、C₁~C₂₀-アルキル(直鎖または枝分れ)、フェニル、

R₅: H, C₁~C₂₀-アルキル、C₂~C₃₆-アルケニル、C₅~C₈-シクロアルキル、C₇~C₃₆-アラルキル

p=0およびr=0の場合に

OR₅: -[OCH₂-CH₂]_s-[CH₂-CHO]_t-[CH₂-CH₂O]_sH

ここでs=3~50、t=3~25

m: 0, 1, 2

n: 0, 1, 2、

※ p: 0, 1, 2, 3

10 r: 0~50の整数

p=0の場合: (m+n)=1

R₄: C₁~C₃-アルコキシまたは {OCH₂-CH₂}_rOR₅

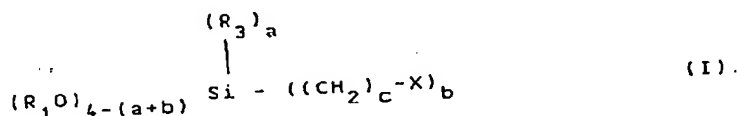
p≠0の場合: (m+n)=0, 1または2

R₄: C₁~C₃-アルコキシおよび/または {OCH₂-CH₂}_rOR₅ で示される化合物。

【請求項5】 一般式

【化14】

※

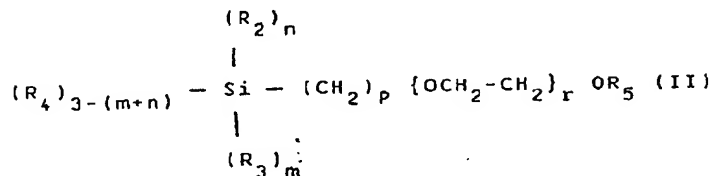


【式中R₁, R₃, x, a, b, cは請求項1に記載したものを表わす】で示される少なくとも1つのアルコキシ★

★シラン

1~80重量%および一般式

【化15】



【式中R₂, R₃, R₄, R₅, m, n, pおよびrは請求項1に記載したものを表わす】で示される有機ケイ素化合物

1~20重量%および水を含有する水性エマルジョンを、建築部材に適用する直前に、3~5.5のpH値に調節し、この混合物で含浸すべき建築材料を処理することを特徴とする建築材料の含浸方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、無機材料、殊に建築材料を含浸するのに適当な、有機ケイ素化合物含有水性エマルジョン、特定の有機ケイ素化合物の製造および該有機ケイ素化合物、ならびに建築材料を含浸する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】過去においてれんが積、コンクリートなどの含浸剤はしばしば有機溶剤を含有していた(ドイツ連邦共和国特許第2029446号)が、これは最近の発達では次第に回避される。ドイツ連邦共和国特許第2751714号明細書は、水または水・アルコール混合

物中のアルコキシシランのエマルジョンからなりかつ乳化剤として界面活性剤を含有する、多孔質材料用含浸剤に関する。しかし、この含浸剤の欠点はしばしば、界面活性剤の添加がアルコキシシランの疎水性化効果を低下しかつこの含浸剤の浸透深さが不十分であることである。米国特許第4661551号明細書によるポリシロキサン(“いわゆるシリコーン界面活性剤”)中への水溶性基の導入は実際に任意に希釈可能なマイクロエマルジョンを生じるが、しかし該エマルジョンは12~24時間後に適用しなければならない。

【0003】ヨーロッパ特許出願(E P-A)第234024号および(E P-A)第340816号には、特定の界面活性剤を使用して製造することのできるシラン含有水性エマルジョンが記載されている。

【0004】ヨーロッパ特許出願(E P-A)第340816号によるエマルジョンは、貯蔵安定性を高めるために、付加的にpH値緩衝物質を含有している。

【0005】

50 【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、先行

技術から公知の含浸剤に比べて改善された作用を示す、無機材料、殊に建築材料の含浸剤としてのエマルジョンを提供することである。

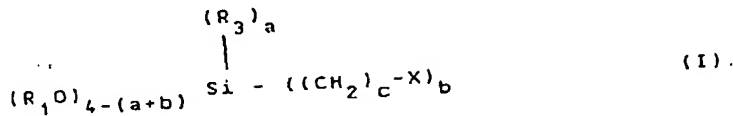
【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の対象は、場合に*

*より陰イオン界面活性剤およびpH値緩衝物質を含有する、建築材料を含浸するための、有機ケイ素化合物含有水性エマルジョンであって、一般式

【0007】

【化16】



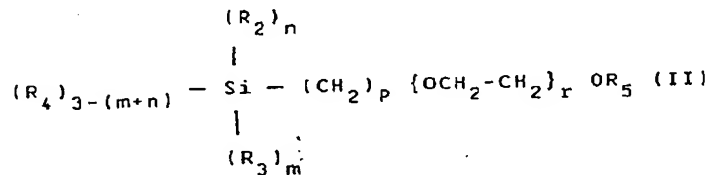
【0008】【式中R₁: C₁~C₃-アルキル、R₃: C₁~C₂₀-アルキル(直鎖または枝分れ)、殊にC₁~C₁₀-アルキル、フェニル、X: H, Cl, Br, J, NH₂, SCN, CN, N₃, NHR, NR₂, ⁺NH₃, -S_x, アリール, アルケニル, 殊にH, Cl
a: 0, 1

10※b: 1, 2, ここでa+bは望ましくは1または2に等しい、

x, c: 1~6の整数]で示される少なくとも1種のアルコキシシラン 1~80重量%, 殊に1~60重量%, 一般式

【0009】

※ 【化17】

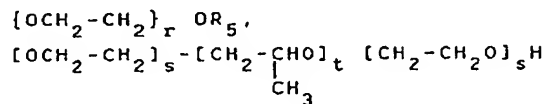


【0010】【式中R₂, R₃: 同じかまたは異なり、C₁~C₂₀-アルキル(直鎖または枝分れ)、殊にC₁~C₁₀-アルキル、フェニル、

★R₄: C₁~C₃-アルコキシ、

【0011】

★ 【化18】

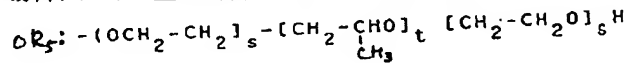


【0012】R₅: H, C₁~C₂₀-アルキル、C₂~C₃₆-アルケニル、C₅~C₈-シクロアルキル、C₇~C₃₆-アラルキル、殊にアルキル基により置換されたベンジル基およびフェニル基(この場合アルキル基は場合に

☆より枝分れしている)、
p=0およびr=0の場合、

【0013】

【化19】



【0014】ここでs=3~50、t=3~25

m: 0, 1, 2、

n: 0, 1, 2、ただしp=0の場合(m+n)=1または2、

p≠0の場合(m+n)=0, 1または2、

p: 0, 1, 2, 3

r: 0~50の整数]で示される有機ケイ素化合物 1~20重量%、とくに1~5重量%(それぞれ全量に対して)および水 1~95重量%、望ましくは1~75重量%を含有する(この場合重量はもちろん合計が100%である)ことを特徴とする。

【0015】エマルジョンは、式(I)で示される化合物のほかに、縮合付加生成物、たとえば二量体、三量体または専門家に一般に周知の他のオリゴマーを含有しう

る。

【0016】エマルジョンのpH値は、望ましくは約7.5に調節される。

40 【0017】特別な実施形においては、エマルジョンに緩衝剤が0.1~5重量%(エマルジョンの全重量に対して)の量で添加される。

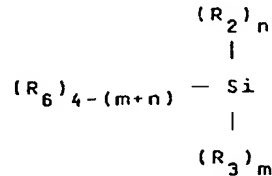
【0018】緩衝剤は、たとえば炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウムまたはリン酸三ナトリウムである。

【0019】望ましい実施形においては、エマルジョンに、1種または数種の公知陰イオン界面活性剤0.2~8.0重量%(エマルジョンの全重量に対して)が添加される。

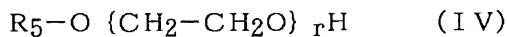
50 【0020】場合により、本発明によるエマルジョンは、たとえばセルロースまたはデンプン誘導体の部類か

らの公知増粘剤 0.1~1.0 重量% (同様にエマルションの全量に対して) を含有する。

【0021】含浸剤としてとくに適当なのは、一般式 I
I [式中 $p \neq 0$: $(m+n) = 0$ または 1, $p = 0$:
 $(m+n) = 1$] で示される化合物を含有するエマルションである。これらの化合物は新規であり、本発明の対象である。 $p = 0$ および $(m+n) = 2$ であるこのタイプの化合物はヨーロッパ特許出願 (EP-A) 第 416*



【0024】 [式中 R_6 : $C_1 \sim C_3$ -アルコキシであり、 R_2 , R_3 , m および n は上記のものを表わす] で示される化合物と一般式

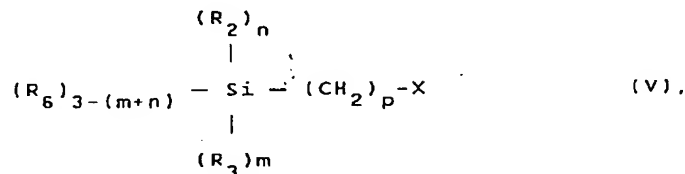


【式中 R_5 および r は上記のものを表わす】で示される反応性水素含有化合物とを、反応混合物の還流温度および 3.5~5.5、殊に ~5 の pH 値で反応させることを特徴とする。

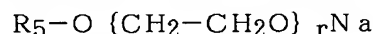
【0025】有機溶剤は必要としない。この場合一般に、オルガノシランおよび界面活性剤を少量の酸、たとえば HCl で上記 pH 値に調節し、次いで還流温度に達するまで加熱するようにして行われる。

【0026】反応は低い温度でも進行するが、緩慢である。

【0027】反応の終わった後、遊離したアルコール ※



【0032】 [式中 R_2 , R_3 , R_6 , m , n および p ($p = 0$ を除く) は上記のものを表わし、 X は Cl であ★



【式中 R_5 および r は上記のものを表わす】で示されるナトリウムアルコラートと、20~100℃、とくに還流温度で反応させ、引き続き沈殿した NaCl を濾過し、溶剤を蒸留することの特徴とする。この方法の別法では、界面活性剤を、不活性有機溶剤、たとえば脂肪族、脂環式または芳香族炭化水素中に装入し、引き続きナトリウムを望ましくは等モル量添加し、90℃にまで加熱することによって水素発生下にアルコラート生成を開始するようにして行われる。ナトリウムが完全に反応した後、再び望ましくは室温に冷却し、式 (V) による有機ケイ素化合物を、望ましくは等モル量滴加する。50~60℃に加熱した後、NaCl が析出する。次いで

* 402 号に記載されている。該化合物は、このヨーロッパ特許出願によれば塩基の存在で有機溶剤中で製造される。

【0022】本発明の対象は、 $p = 0$ である一般式 (I) で示される有機ケイ素化合物の新規製造方法であり、該方法は一般式

【0023】

【化20】

※ (多くの場合メタノールまたはエタノール) を蒸留する。

【0028】界面活性剤は一般に等モル量、望ましくは 0.1~5 モル% の過剰量で使用され、この場合 1 個または 2 個のアルコキシ基を界面活性剤により置換することができる。

【0029】しかし、 $p = 0$ である一般式 (II) で示される化合物は、ヨーロッパ特許出願 (EP-A) 第 416402 号から公知の方法により製造することもできる。

【0030】本発明のもう 1 つの対象は、 $p = 1, 2$ または 3 である一般式 (II) で示される有機ケイ素化合物の製造方法であり、該方法は、一般式

【0031】

【化21】

★】で示される化合物を、不活性有機溶剤中で一般式



塩を濾過し、溶剤を分離した後に、所望の化合物が得られる。

【0033】これに続き、該化合物を上述した方法により、最初に置換したものと同一であってはならない別の界面活性剤と反応させることができる。これらの化合物は新規であって、同様に本発明の対象である。

【0034】界面活性剤をナトリウムメチラートと反応させ、こうして式 (VI) による化合物を製造することも可能である。

【0035】請求の範囲に記載した機能性ケイ素界面活性剤は、殊に 6~8 の pH 範囲内で顕著な乳化剤作用によってすぐれている。該界面活性剤を使用して製造した

エマルションは、このpH範囲内で数週間にわたって安定であることを示す。特定の適用領域においては、これらの本発明による界面活性剤を、オルガノシランエマルションがその目的を果たした直後に、界面不活性の部分に分割することが必要である。エマルションの安定性はその適用目的に適合させねばならない。できるだけ安定なエマルションを製造することは必ずしも有利ではない。一連の適用分野に対しては、エマルションは実際に特定の条件下で安定であるが、目的を達成した後は再びその成分に分解（切断）すべきである。請求の範囲に記載されたエマルションは、多孔質の無機材料、たとえば天然の充填材（ケイ灰石、タルク等）、粉末状ケイ酸またはケイ酸塩の表面特性を、ゴム、瀝青およびポリマー範囲における特殊な適用領域に対し適切な充填剤として使用することができるように変えるのに使用される。アルキ*

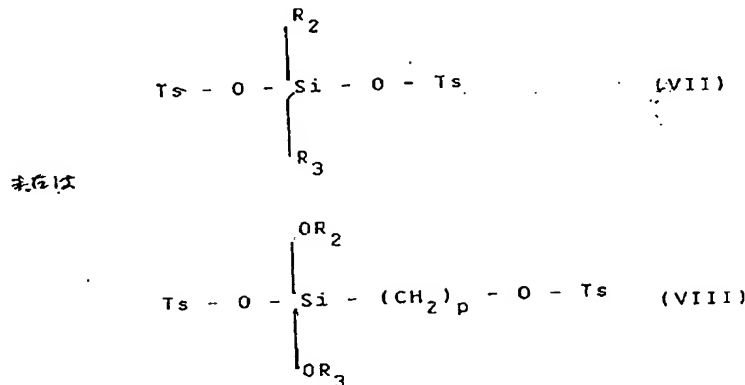
*ルアルコキシシランを使用する場合、殊に建築材料、れんが積、コンクリートおよびファサードをはつ水性に加工することができる。

【0036】望ましい実施形において、殊に短鎖、たとえばC₃-およびC₄-アルキレン基を有するシランを含有するエマルションの場合でも、適用直前に、請求の範囲に記載されたアルコキシシラン中のSi-Oの結合（Si-C結合ではない）を切断し、これにより中性、弱酸性またはアルカリ性の、殊に問題のある基体に対するシランの効力を高めることのできる酸性触媒が添加される。

【0037】特殊な実施形において、一般式

【0038】

【化22】

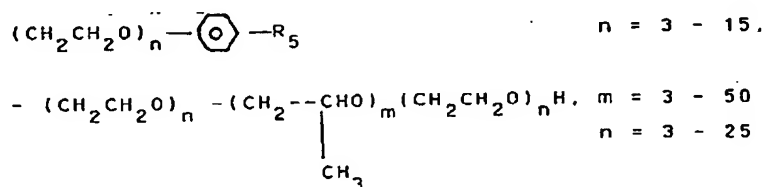


【0039】【上記式中R₂、R₃およびpは上記のもの※ ※を表わし、Ts :



【0040】

★ ★ 【化23】



【0041】で示されるケイ素機能性界面活性剤を使用する場合、粘度増加剤の添加を不要にし、かつ希釈した形で適用する場合に要求プロファイルに不利な影響を与えない構造粘性液をつくることができる。これらエマルションの安定性（物理的・化学的）ならびに適用技術的性質は、使用される機能性ケイ素界面活性剤、使用されるイオン界面活性剤の巧妙な選択および十分に疎水性分子部分対親水性分子部分の量比ならびにpH値に依存する。

【0042】殊にコンクリート中に、アルカリに敏感なケイ酸含有骨材が水酸化アルカリと反応する場合、アルカリ・ケイ酸の反応が起きることは専門家には公知である。しばしば、融雪剤（たとえばNaCl）によりアルカリが外部からコンクリート中へ取込まれる。アルカリ

・ケイ酸の反応により生じるケイ酸アルカリ・水和物のゲルは不利な状況下で亀裂および破裂を生じ、コンクリート組織が崩壊するに到る。殊に、本発明によるオルガノシラン化合物を含有するヒドロエマルション（それにアルカリ緩衝性添加剤として3-スルホプロピルシラントリオール（Si285）が、望ましくは建築材料に塗布する前に添加される）によって、殊にコンクリートをアルカリ・ケイ酸の反応に対して予防的に保護することができる。

【0043】

【実施例】

例1

本発明方法による式（I I）による有機ケイ素化合物の

製造

一般的作業法：アルコキシシランおよび界面活性剤ないしは界面活性剤混合物を等モル量または0.1～5モル%の界面活性剤過剰量で混合し、酸、殊に塩酸でpH約5に調節する。還流温度に加熱して反応を進行させ、その際温度は連続的に低下する。反応終了後、生成したアルコールを真空下に蒸留する。一般に収率 $\geq 97\%$ が得られる。しかし、技術水準から公知の方法によっても、これらの化合物を相応するクロルシラン化合物から製造することは可能である。

【0044】どの塩素原子を界面活性剤分子ないしはアルコキシ基と交換すべきかにより、1種または数種の界*

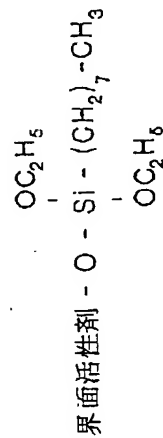
* 面活性剤またはアルコールの相当するモル量ないしはとくに0.1～5モル%過剰量が使用される。塩素原子の数に対して、有機塩基（たとえばトリエチルアミン）の等モル量添加が反応に対して役立つが、強制的に必要ではない。次いで、沈殿する塩酸塩を、不活性溶剤（たとえばトルオール）の蒸留のために濾過する。

【0045】第1表および第2表は、本発明方法により製造される、次にケイ素界面活性剤と記載する化合物を示す。

10 【0046】

【表1】

第1表

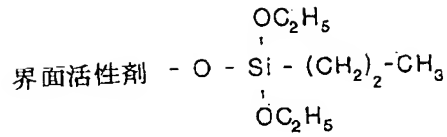


界面活性剤	SL-命名法
$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_{10}-\text{C}_6\text{H}_{17}$	SL 51-0-12
$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_{10}-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$	SL 51-0-14
$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_8-\text{C}_6\text{H}_{19}$	SL 51-0-16
$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_6-(\text{CH}_2)_x-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_x-\text{CH}_3$	SL 51-0-17

【0047】

【表2】

第 2 表

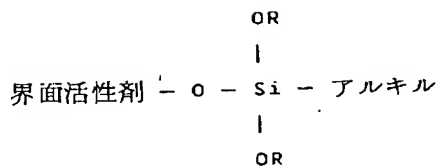


界面活性剤	SL-命名法
$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_{10}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_8\text{H}_{17}$	SL 51-0-11
$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_8-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$	SL 51-0-13
$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_{11}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_9\text{H}_{19}$	SL 51-0-15
$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_{10}-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$	SL 51-0-18
$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_5-(\text{CH}_2)_x-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_x-\text{CH}_3$ (x:6-10)	SL 51-0-19

【0048】例2

【0049】

【化24】

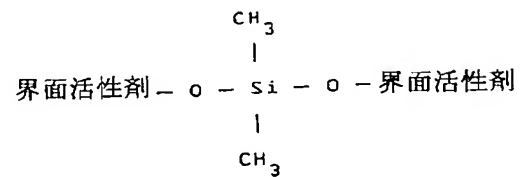


30

【0051】第3表は、製造されたタイプ

【0052】

【化25】



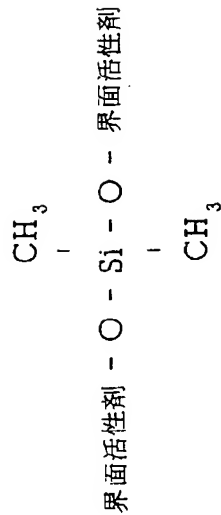
【0050】のタイプの化合物と同様に2個の界面活性剤分子で置換されたシランを、相応するジクロルシランまたはジアルコキシシランから先行例に記載したようにして製造できる。

【0053】の化合物を含有する。

【0054】

【表3】

第3表



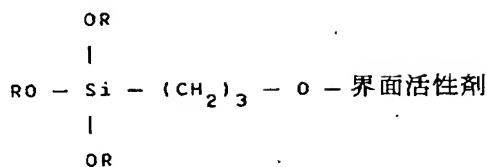
界面活性剤	SL-命名法
$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_{10}-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$	SL 51-0-20
$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_{10}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	SL 51-0-21
$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_6-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_9\text{H}_{19}$	SL 51-0-22
$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_5-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$	SL 51-0-24
$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_{10}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_9\text{H}_{19}$	SL 51-0-27
$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_{15}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_9\text{H}_{19}$	SL 51-0-41

【0055】例3

この例には、タイプ

【0056】

【化26】



【0057】のケイ素界面活性剤の製造を示す。

【0058】エタノール中で操作する場合、まずナトリウムエタノラートを生成するためナトリウムを溶かし、

引き続きアルカリ金属に対して等モル量の界面活性剤を加え、次いで望ましくは還流温度に加熱する。

- 40 【0059】約2時間後に反応は終了し、冷却し、澄明な溶液に3-クロルプロピルトリエトキシシランを滴加する。引き続き、50～60℃に加熱する。この温度で1～2時間後に、反応は終了した。冷却した後、沈殿したNaClを濾過し、アルコールを蒸留により分離する。反応は完全である。他の方法は、界面活性剤を不活性有機溶剤、たとえばトルオールに装入し、引き続き界面活性剤-O-Na化合物を直接に製造するため、ナトリウムをほぼ等モル量添加する。この反応は70～80℃で1～2時間後に終了した。室温に冷却し、澄明な溶液にクロルプロピルトリエトキシシランを滴加する。引
- 50

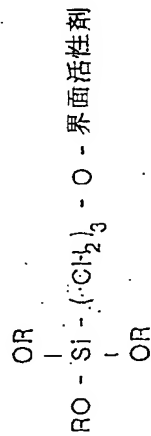
き続き、50～65℃に加熱する。反応はこの温度で約1時間後に終了した。冷却した後、沈殿したNaClを濾過し、トルオールを真空下に蒸留する。

*【0060】

【表4】

*

第4表



界面活性剤	R	SL-命名法
$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_5-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$	CH_3	SL 51-1-12
$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_6-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_9\text{H}_{19}$	C_2H_5	SL 51-2-14
$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_{10}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_9\text{H}_{19}$	C_2H_5	SL 51-2-15

【0061】エマルションの製造

40※定子系、高圧ホモジナイザー)を使用する。

製造のためには、専門家に公知の分散装置(回転子・固※

【0062】例4 工場でのエマルションの製造

使用物質: オルガノシラン (またはオルガノシラン系) 40.00%

(=式I)

完全脱塩水 58.40%

ケイ素界面活性剤 (=式I) 1.25%

陰イオン界面活性剤 0.35%

(アルキルスルホネート、たとえばオクチルスルホン酸ナトリウム)

エマルションの製造には次の装置を使用する。

入するための給水ポンプ

【0063】一撹拌機を有するバッチ容器

一エマルションを10～20℃に冷却するための熱交換

一2段の膨脹ユニットを備える高圧中モジナイザーに装 50 器。

【0064】バッチ容器中に、完全脱塩水および乳化剤（ないしは乳化剤の組）の全量を攪拌下に装入する。
 【0065】オルガノシランの添加後、pH値を炭酸水*

秤取量 水

NaHCO₃（エマルションのpH値〜7.5）

ケイ素界面活性剤（式I）

オルガノシラン（式II）

列記の順序で、成分を順次に50mlの反応フラスコ中へ秤取し、次に3分間ウルトラツラックス（Ultraturrax；回転子・固定子系）を用い1800rpmで均質化する。引き続き、エマルションはなお1分間、超音波浴中で攪拌（500rpm）しながら後処理することができる。

【0067】エマルションの外観：乳状

性質：任意に希釈可能

こうして製造したエマルションは数週間にわたって安定である、つまり相分離（“Rahmenschichtbildung”）は起きない。

【0068】これが何時か出現した場合には、簡単なかき混ぜによって使用しうるエマルションが製造され、該エマルションは決して作用が失われていなかった。

【0069】粗製エマルションを、給水ポンプを用い高压ホモジナイザーに圧送し、ここで80〜500バールで均質化する。エマルションを10〜20℃に冷却した後、もう一度100〜700バールで均質化する。第2圧力段における圧力減少は20%である。

【0070】改めて室温に冷却した後にエマルションを容器に移す。

【0071】エマルションの外観：乳状

性質：任意に希釈可能

こうして製造したエマルションは数週間にわたって安定である、つまり相分離（“Rahmenschichtbildung”）は起きない。これが出現した場合には、簡単なかき混ぜによって使用できるエマルションが製造され、該エマルションは決して作用が失われていなかった。

【0072】望ましい形式のエマルション製造においては、自体公知のイオン界面活性剤が添加される。この場合、熱力学的に安定な分散液を製造するためには、著しく僅かなエネルギーを必要とするにすぎない。特別な実施形においては、オルガノシラン相中にイオン、望ましくは陰イオン界面活性剤が添加され、水相中にケイ素機能性界面活性剤が添加される。

【0073】建築材料の多孔性および実地でのこれらエマルションの適用が行われる。注意と共に、粒度も材料の高い浸透特性に対し重要である。Si機能性界面活性剤とイオン界面活性剤の組合せによって、粒子<1μm

* 素ナトリウムの添加によりpH7.5に調節する。

【0066】例5 実験室でのエマルションの製造

50g

0.12g

1.37g

33.3g

が得られる。粗製エマルション製造の間のガス（一般に空気）の混入が有効寿命挙動に不利な影響を与え、むしろ事情によっては分散装置の破壊を惹起しうことは専門家に公知である。

【0074】従って、エダクト流（オルガノシラン、Si機能性界面活性剤／水、イオン界面活性剤）を直接にホモジナイザー中へ配量する可能性も存在する。

【0075】適用技術的判断

大きさ5×5×5cmの石材試験片を、まず数週間標準気候（23℃、空気の相対湿度50%）で状態調節し、引き続き秤量する。製造したオルガノシランエマルションを400mlのビーカーに装入し、それぞれ3つの秤量した試験片を30分間隔で2回1分間完全に浸漬する。シラン処理を行った後、石材試験片を室温で14日貯蔵する。水吸収を確かめるために、DIN12103にならってそれぞれ2個の試験片を水浴中へ入れて試験片上に5cmの水柱があるようにし、10分、30分、60分、2時間、4時間、8時間および24時間後に重量をチェックする。浸透深さを測定するために、立方体試験片をハンマーおよびたがねで割り、インキで着色した水を吹付ける。防水効果は視覚的試験で、通例水に浸漬することによるが、水平の接触面にピペットで水滴を載せることによって調べることができる。15分後に水滴を振り落とし、接触面を判断する。この場合、数字は次のものを表わす：

1. 基材面におけるぬれなし

2. 基材面上の水滴分布50%、暗色着色なし

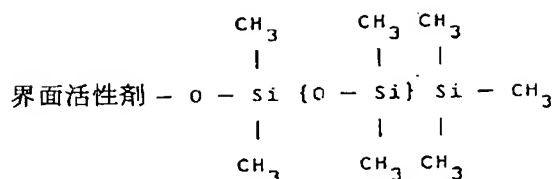
3. 平面的分布、つまり水滴の完全な流れ、基材表面は軽度暗色に着色

4. 水は部分的に滲込み、接触面は強く暗色に着色

水吸収は、疎水性化の効力を示す。水の吸収が少ないほど、疎水性化はますます良好である。浸透深さは、石材中で含浸剤が有効である深さの情報である。本発明によるエマルションの有利な性質を判断するために、技術水準による製品を用いる比較実験を行った。実験1では、シロキサン（オリゴマーのアルコキシシロキサン）を主体とする、構造

【0076】

【化27】



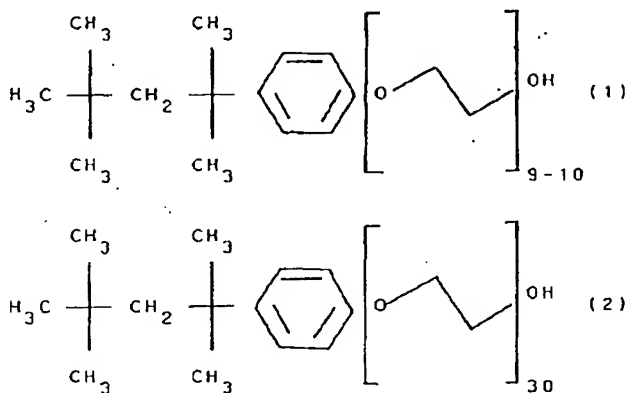
【0077】のケイ素機能性界面活性剤（シリコーン界面活性剤）を含有する市販のマイクロエマルションを使用した。

【0078】これは一般に、1個または数個のポリグリコールエーテル鎖を有するポリシロキサン共重合体で*

*ある。実験2では、オルガノシロキサンからなる市販のエマルションおよびヨーロッパ特許出願（E P - A）第10 340816号による界面活性剤の混合物

【0079】

【化28】



【0080】を使用した。

【0081】実験は2つの濃度段階で実施し、本発明によるエマルションは、低い作用物質濃度（5%）でさえも、水吸収および浸透深さに関して、40%の作用物質濃度を有する先行技術によるエマルションよりも明らか

に良好な結果を示すことを示す。

【0082】例4

【0083】

【表5】

【0084】例5
【0085】

実験	作用物質	作用物質の濃度 (重量%)	界面活性剤	24時間後の水の吸収 (%)	浸透深さ (mm)	はつ水効果
1	シロキサン	40 10	シリコーン界面活性剤	0,98 0,82	2-3 0,5-2	1 1-2
2	$C_8H_7Si(OC_2H_5)_3$	40 5	界面活性剤(1), (2)	1,57 0,87	7-9 1-3	2 4
3	$C_8H_{17}Si(OC_2H_5)_3$	40 5	(SL 51-0-19)	0,64 0,65	6-8 3-6	1-2 2
4	$C_8H_{17}Si(OC_2H_5)_3$	40 5	(SL 51-0-22)	0,75 0,70	4-7 3-4	1 1-2
5	$C_8H_{17}Si(OC_2H_5)_3$	40 5	(SL 5-0-17)	0,63 0,60	7-10 3-5	1 2

第5表：石灰質砂岩に対する結果
(フランク試料：24時間後の水吸収 12.30%)

【表6】

実験	作用物質	作用物質の濃度 (重量%)	界面活性剤	24時間後の水吸収 (%)	浸透深さ (mm)	はつ水効果
6	シロキサン	10	シリコーン界面活性剤	1.02	0-0.5	3
7	$C_8H_{17}Si(OC_2H_5)_3$	10	界面活性剤(1) (2)	3.11	3-4	4
8	$C_8H_{17}Si(OC_2H_5)_3$	10	(SL 51-0-22)	1.15	4-5	3-4
9	$C_3H_7Si(OC_2H_5)_3$ $C_{16}H_{33}Si(OC_2H_5)_3$ 1:1	10	(SL 51-0-35)	0.6	3-5	2-3

第6表：ヘクスター(Hoexter)の砂岩に対する結果
(ブランキング試料：24時間後の水の吸収 3.86%)

【0086】実験8および9は、たとえばヘクスター(Hoexter)の砂岩のような中性の材料に対してさへも、殊に短鎖アルキル基と長鎖アルキル基からなるシランの組合せに帰することのできる改善された効力を達成することができることを示す。

【0087】例6 セメントモルタル
エマルションで含浸する前に、モルタル立方体を重量が一定になるまで乾燥する。通例、乾燥時間は105℃で72時間である。不変重量は、重量が24時間以内に

0.1%以上変化しないときに達成されたとする。室温で2時間の冷却時間後に石材を秤量する。その後、適用は含浸液150ml入りの400mlのピーカー中で1分間行う。室温で30分保存した後に処理を繰返す。水吸収は上記のように測定し、浸透深さおよびはつ水効果も同様に測定する。

【0088】

【表7】

【0089】例7
【0090】

実験	作用物質	作用物質の濃度 (重量%)	界面活性剤	24時間後の水吸収 (%)	浸透深さ (mm)
1	シロキサン	10	シリコーン界面活性剤	0,76	0 - 0,5
2	$C_8H_7Si(OC_2H_5)_3$	40)*	界面活性剤(1), (2)	1,01 0,49	6 - 8 1 - 2
3	$C_8H_{17}Si(OC_2H_5)_3$	40 10	(SL 51-0-19)	0,50 0,42	5 - 9 1 - 3
4	$C_8H_{17}Si(OC_2H_5)_3$	40 10	(SL 51-0-22)	0,45 0,43	3 - 10 1 - 5
5	$C_8H_{17}Si(OC_2H_5)_3$	40	(SL 51-0-17)	0,38	4 - 6

第7表：セメントモルタルに対する結果
(プラシク試料：24時間後の水吸収 7.13%)
* 石材上にまん点あり

実験	作用物質	作用物質の濃度 (重量%)	界面活性剤	24時間後の水吸収 (%)	浸透深さ
1	シリコーン	10	シリコーン界面活性剤	11.04	4-6
2	$C_8H_{17}Si(OC_2H_5)_3$	10	界面活性剤 (1) (2)	9.60	4-10
3	$C_8H_{17}Si(OC_2H_5)_3$	10	(SL 51-0-22)	8.50	6-10
4	$C_3H_7Si(OC_2H_5)_3$ $C_{16}H_{33}Si(OC_2H_5)_3$	10	(SL 51-0-35)	9.31	5-10

第8表：ガスコンクリートに対する結果
(ブランク試料：24時間後の水吸収 65.07%)

【0091】ガスコンクリートのような極めて粗孔性建築材料に対してさえ、水吸収および浸透深さは市販のエマルジョンに比して改善することができた。

【0092】例8

塩基性または酸性触媒の添加下に疎水性は明瞭に改善される。3-スルホプロピルトリヒドロキシシラン (Si *

*285)

(HO)₃Si-CH₂CH₂CH₂-SO₃H

の添加は、とくに有利であることが判明した。適用直前にエマルジョン中へ軽く混入することにより、pH値を～4に調節する。

【0093】

実験	作用物質	濃度 (重量%)	界面活性剤	24時間後の水吸収 (%)
1	$C_3H_7Si(OC_2H_5)_3$	40	(SL51-0-15)	1.79
		20		5.03
		10		7.20
2	$C_3H_7Si(OC_2H_5)_3$	40	(SL51-0-15)	0.72

33

34

(+Si 285) 20

0.73

10

0.75

n-プロピルトリエトキシシランにおけるような短鎖アルキル基の場合でさえ、触媒を有する本発明による系を*

*用いて比較可能な良好ないし極めて良好な結果を得ることができた。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

C08L 83/04

LRM

8319-4J

(72)発明者 ハラルト アルフ

ドイツ連邦共和国 カール アム マイン

バーンホフシュトラッセ 6 アー

(72)発明者 ヨーゼフ カール

ドイツ連邦共和国 アルツェナウーヘール

シュタイン ガルテンシュトラッセ 11